

D 6



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 197 25 007 C 1

⑤1 Int. Cl.⁶
C 01 B 3/32
B 01 J 38/04
// B 01 J 23/94

⑲ Aktenzeichen: 197 25 007.6-41
⑳ Anmeldetag: 13. 6. 97
㉑ Offenlegungstag: -
㉒ Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 18. 3. 99

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑬ Patentinhaber:
DBB Fuel Cell Engines GmbH, 73230 Kirchheim, DE

⑭ Erfinder:
Autenrieth, Rainer, Dipl.-Ing., 89155 Erbach, DE;
Christen, Andreas, Dipl.-Ing., 53940 Hellenthal, DE;
Schüller, Martin, Dipl.-Phys., 89077 Ulm, DE;
Megede, Detlef zur, Dr., 89347 Bubesheim, DE

⑮ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE-AS 12 46 688
DE 33 14 131 A1

JP 4-200640 A. In Patents Abstracts of Japan
Vol.16 (1992) No.533 (C-1002);

JP 3-247501 A. In Patents Abstracts of Japan
Vol.16 (1992) No.40 (C-906);

⑭ Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage

⑮ Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage, bei dem im Reformierungsreaktionsbetrieb Methanol in einem Methanolreformierungsreaktor unter Verwendung eines Methanolreformierungskatalysators reformiert wird.

Erfindungsgemäß wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen, während denen der im Reformierungsreaktionsbetrieb in seiner katalytischen Aktivität nachlassende Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird.

Verwendung z. B. zum Betrieb von Methanolreformierungsanlagen in brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeugen zur Erzeugung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen aus flüssig mitgeführtem Methanol.

DE 197 25 007 C 1

DE 197 25 007 C 1

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1.

Verfahren zur katalytischen Methanolreformierung sind bekannt und dienen beispielsweise zur Erzeugung von Wasserstoff für die Brennstoffzellen eines brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeuges mittels Wasserdampfreformierung von flüssig mitgeführtem Methanol. Als Katalysatormaterial eignet sich beispielsweise ein katalytisch aktives Cu/ZnO-Material auf einem Aluminiumoxidträger. Weitere verwendbare Katalysatorzusammensetzungen sind zum Beispiel in den Offenlegungsschriften DE 35 31 757 A1 und EP 0 201 070 A1 beschrieben. Meist wird das Katalysatormaterial in Form einer Pelletschüttung in den Reformierungsreaktionsraum des betreffenden Methanolreformierungsreaktors eingebracht.

Es ist eine bekannte Tatsache gängiger Methanolreformierungskatalysatoren, daß sie während des Reformierungsreaktionsbetriebes eine Abnahme ihrer spezifischen Aktivität zeigen. Dies gilt besonders beim Betrieb mit hoher Belastung, wie er in mobilen Anwendungen wünschenswert ist. Für dieses Einsatzgebiet wird aus Platz- und Gewichtsgründen ein besonders kompakter Aufbau des Reaktors angestrebt, der dann zur Erzielung der geforderten Umsatzleistung mit entsprechend hoher Belastung betrieben wird.

Ein öfterer Austausch des Katalysatormaterials ist unter Berücksichtigung der für Kraftfahrzeugnutzer gewohnten Mobilitäts- und Serviceerwartungen nur schwerlich akzeptabel.

Es sind bereits unterschiedliche Verfahren zur Aufrechterhaltung einer hohen katalytischen Aktivität bzw. zur Erzielung einer hohen Lebensdauer des Methanolreformierungskatalysators vorgeschlagen worden. So wird in der Offenlegungsschrift JP 4-141234 (A) zur Gewinnung eines Katalysators mit langer Lebensdauer sowie hoher Aktivität und Selektivität eine spezielle Rezeptur verschiedener Metalloxide angegeben.

In der Offenlegungsschrift JP 63-310703 (A) wird das Katalysatormaterial im Reformierungsreaktionsraum eines Methanolreformierungsreaktors vor Beginn des Reformierungsreaktionsbetriebes einer Reduktionsreaktion unterzogen, die zu einer Volumenabnahme des Katalysators führt. Eine druckfederbelastete, bewegliche Deckplatte hält das als Pelletschüttung in den Reaktionsraum eingebrachte Katalysatormaterial als dichte Packung zusammengedrückt. Die Reduktionsreaktion ist ein für den Betrieb eines Cu-Katalysators notwendiger Vorgang. Der dabei auftretende Volumenschwund ist deutlich geringer als der Volumenschwund, der während des normalen Reformierungsbetriebs auftritt.

In der Offenlegungsschrift JP 63-315501 (A) wird das Einbringen einer Luftkammer zwischen einen Brenner und einen Reformierungsreaktionsraum vorgeschlagen, über die in kontrollierter Weise Luft zuführbar ist, um die Katalysatortemperatur auf einem vorgegebenen Wert zu halten.

Bei einem in der Offenlegungsschrift DE 33 14 131 A1 offenbarten Verfahren wird zur Verlängerung der Lebensdauer des Methanolreformierungskatalysators das Methanol von darin ggf. enthaltenen Chlorverbindungen befreit, bevor es mit dem Katalysator in Kontakt gebracht wird.

Ein Verfahren der eingangs genannten Art ist in der Auslegeschrift DE 12 46 688 angegeben. Gemäß diesem Verfahren wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen zwecks aktivitätsregenerierender Behandlung des Katalysators unterbrochen, wobei die aktivitätsregenerierende Behandlung darin besteht,

den Katalysator einem sauerstoffhaltigen Gasstrom, z. B. Luft, bei einer erhöhten Temperatur von vorzugsweise 150°C bis 450°C auszusetzen. Nach dieser Katalysatorregenerierung kann bei Bedarf vorgesehen sein, den Katalysator einem wasserstoffhaltigen Gas bei erhöhter Temperatur auszusetzen, um ihn zu reaktivieren, bevor wieder mit der Reformierungsreaktion begonnen wird. Eine aktivitätsregenerierende Behandlung eines Methanolreformierungskatalysators dadurch, daß dieser einem sauerstoffhaltigen Gasstrom ausgesetzt wird, ist auch in der Offenlegungsschrift JP 4-200640 (A) offenbart.

Aus der Offenlegungsschrift DE 33 14 131 A1 ist es bekannt, über die Lebensdauer eines Methanolreformierungskatalysators hinweg die Reaktionstemperatur sukzessive zu erhöhen, um damit die nachlassende Katalysatoraktivität zu kompensieren.

In der Offenlegungsschrift JP 3-247501 (A) ist ein Verfahren zum Betrieb eines Methanolreformierungsreaktors beschrieben, das beim Abschalten des Reformierungsreaktors ein Spülen des Reformierungskatalysatorbettes mit reformiertem Gas unter hohem Druck beinhaltet. Damit soll eine Schwächung der Wirkung des Katalysators durch auf dem Katalysatorbett kondensierendes Methanol verhindert werden, wobei als herkömmliche Alternative zu diesem Vorgehen das Spülen mit Stickstoffgas erwähnt wird.

Der Erfindung liegt als technisches Problem die Bereitstellung eines Verfahrens der eingangs genannten Art zugrunde, durch das sich eine Methanolreformierungsanlage mit vergleichsweise geringem Aufwand über längere Betriebsdauern hinweg mit nicht merklich abfallender Reformierungsumsatzleistung betreiben läßt.

Die Erfindung löst dieses Problem durch die Bereitstellung eines Verfahrens zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage mit den Merkmalen des Anspruchs 1. Bei diesem Verfahren wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen, während denen der im Reformierungsreaktionsbetrieb in seiner katalytischen Aktivität nachlassende Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird. Durch die Zwischenschaltung solcher Reaktivierungsphasen läßt sich die ursprüngliche Aktivität des Katalysators wenigstens teilweise wiederherstellen, was insgesamt längere Betriebsdauern der Anlage ohne merklich nachlassende Reformierungsumsatzleistung und ohne die Notwendigkeit eines Katalysatorwechsels ermöglicht. Die Reaktivierungsphasen können bei Einsatz der Anlage in Kraftfahrzeugen in den normalen Fahrbetrieb integriert werden.

Die Katalysatorreaktivierungsphasen beinhalten gemäß einer ersten Realisierung einen Reformierungsreaktionsbetrieb bei gegenüber dem sonstigen Reformierungsreaktionsbetrieb reduzierter Belastung und/oder höherer Temperatur. Als weitergehende Maßnahme wird bei einem nach Anspruch 2 ausgestalteten Verfahren eine dem Reaktor nachgeschaltete Gasreinigungsstufe während dieser Katalysatorreaktivierungsphasen mit einer gegenüber den Phasen des normalen Reformierungsreaktionsbetriebs erhöhten Leistung hinsichtlich CO-Umwandlung bzw. CO-Abtrennung betrieben. Dadurch läßt sich ein während der Reaktivierungsphasen gegebenenfalls erhöhter CO-Anteil im Reformatgasstrom kompensieren, so daß an der Austrittsseite der Gasreinigungsstufe während der Reaktivierungsphasen kein höherer CO-Anteil auftritt als im normalen Reformierungsreaktionsbetrieb.

Bei einer zweiten Realisierung wird der den Methanolreformierungskatalysator enthaltende Reaktor zur aktivitätsregenerierenden Katalysatorbehandlung mit Inertgas gespült und dabei folglich ohne Belastung betrieben. Dies erweist sich als eine geeignete Methode zur einfachen, wenigstens

teilweisen Wiederherstellung der anfänglichen Katalysatoraktivität.

Ein nach Anspruch 3 weitergebildetes Verfahren eignet sich für in Kraftfahrzeugen angeordnete Methanolreformierungsanlagen. Die Katalysatorreaktivierungsphasen werden bei diesem Verfahren auf Fahreranforderung oder selbsttätig durch sich ereignende Fahrzeugstillstandsphasen ausgelöst. Dies stellt eine Möglichkeit dar, die Katalysatorreaktivierungsphasen in den normalen Fahrbetrieb zu integrieren, ohne daß eigens für diesen Zweck der Fahrbetrieb des Fahrzeugs unterbrochen werden muß.

Als Ausführungsbeispiel sei stellvertretend für zahlreiche weitere mögliche Realisierungen der Erfindung eine in einem brennstoffzellenbetriebenen Kraftfahrzeug angeordnete Methanolreformierungsanlage erwähnt, mit welcher der für die Brennstoffzellen benötigte Wasserstoff mittels Wasserdampfreformierung von flüssig mitgeführtem Methanol erzeugt wird. Im Reformierungsreaktionsraum des zugehörigen Reformierungsreaktors befindet sich ein geeigneter Methanolreformierungskatalysator, z. B. ein $\text{Cu/ZnO/Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatormaterial in Form einer Pelletschüttung. An den Reaktor schließt sich eine Gasreinigungsstufe in Form einer CO-Umwandlungsstufe an, speziell eine CO-Oxidationsstufe, mit welcher der CO-Anteil in dem wasserstoffreichen, aus dem Reaktor austretenden Reformatgas auf einen für die anschließende Verwendung in den Brennstoffzellen ausreichend niedrigen Wert, z. B. kleiner als ungefähr 50 ppm, verringert wird. Alternativ ist auch eine CO-Abtrennungsstufe als Gasreinigungsstufe einsetzbar. Derartige Methanolreformierungsanlagen sind in verschiedenen Typen bekannt und bedürfen daher hier keiner weiteren Erläuterung und zeichnerischen Darstellung.

Im normalen Reformierungsreaktionsbetrieb erzeugt die Anlage die gewünschte Menge an wasserstoffreichem Reformatgas mit ausreichend geringem CO-Gehalt. Dabei wird die Anlage im Reformierungsreaktionsbetrieb überwiegend bei maximaler Belastung gefahren, da sie aus Platz- und Gewichtersparnisgründen bei gegebenem Leistungsbedarf möglichst kompakt gebaut ist. Gerade auch aufgrund dieser Betriebsart mit maximaler oder annähernd maximaler Belastung, d. h. unter Vollast, tritt mit zunehmender Betriebsdauer eine Abnahme der spezifischen katalytischen Aktivität des Methanolreformierungskatalysators auf. Um dennoch eine vergleichsweise lange Betriebsdauer der Anlage mit hoher Umsatzleistung ohne Austausch des Katalysators zu gewährleisten, wird der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen, während denen der Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird, um dadurch seine anfängliche Aktivität wenigstens teilweise wiederherzustellen. Für diese aktivitätsregenerierende Behandlung sind verschiedene Vorgehensweisen möglich.

Eine erste Methode besteht darin, die Reformierungsanlage während der Katalysatorreaktivierungsphasen mit einer gegenüber derjenigen des Reformierungsreaktionsbetrieb geringeren Belastung zu fahren, d. h. im Teillastbereich statt im Vollastbereich. Typischerweise beträgt die für die Reaktivierungsphasen gewählte Belastung zwischen 0% und etwa 50% der maximal möglichen Belastung. Je geringer die Belastung in den Katalysatorreaktivierungsphasen eingestellt wird, umso größer ist bei sonst gleichen Bedingungen der aktivitätsregenerierende Effekt. Vorzugsweise wird zusätzlich zur Verringerung der Belastung für die Durchführung der Katalysatorreaktivierungsphasen die Temperatur im Reaktor und damit des Katalysatormaterials erhöht. Typischerweise wird dabei die Temperatur um ca. 10°C bis 50°C gegenüber der Temperatur während des Reformierungsreaktionsbetriebs gesteigert, die üblicherweise im Be-

reich von 200°C und darüber liegt. Je größer die Temperaturerhöhung bei sonst gleichen Bedingungen für die Katalysatorreaktivierungsphasen gewählt wird, umso größer ist der aktivitätsregenerierende Effekt. Je nach Anwendungsfall kommt anstelle dieser kombinierten Belastungsverringern und Temperaturerhöhung für den Übergang vom Reformierungsreaktionsbetrieb zur Katalysatorreaktivierungsphase auch in Betracht, lediglich die Temperatur zu erhöhen.

Als begleitende Maßnahme wird während der Katalysatorreaktivierungsphasen die Gasreinigungsstufe vorzugsweise mit einer höheren Leistungsfähigkeit hinsichtlich der CO-Umwandlung bzw. CO-Abtrennung betrieben. Ein während der Reaktivierungsphasen im Vergleich zum normalen Reformierungsreaktionsbetrieb aufgrund einer vorgenommenen Temperaturerhöhung eventuell erhöhter CO-Gehalt im Reformatgas ausgangsseitig des Reaktors läßt sich auf diese Weise kompensieren. Beispielsweise kann bei Verwendung einer CO-Oxidationsstufe als Gasreinigungsstufe der sogenannte Luft-Lambda-Wert während der Katalysatorreaktivierungsphasen gegenüber dem Reformierungsreaktionsbetrieb erhöht werden. Dieser Luft-Lambda-Wert bestimmt die Menge an Sauerstoff, die dem Reformatgasstrom zwecks Oxidation des in letzterem enthaltenen Kohlenmonoxids zugeführt wird, wobei ein Lambda-Wert von eins das stöchiometrische Mengenverhältnis repräsentiert. Für den Reformierungsreaktionsbetrieb wird typischerweise ein Lambda-Wert von etwas größer als eins gewählt. Der erhöhte Luft-Lambda-Wert während der Katalysatorreaktivierungsphasen hat folglich die Einstellung eines erhöhten O_2 -Überschusses in der CO-Oxidationsstufe zur Folge, wodurch diese in der Lage ist, den CO-Anteil im Reformatgasstrom während der Katalysatorreaktivierungsphasen auf denselben niedrigen Wert zu verringern wie im Reformierungsreaktionsbetrieb.

Eine zweite Methode der aktivitätsregenerierenden Behandlung des Methanolreformierungskatalysators besteht darin, den Reaktor und damit das in ihm enthaltene Katalysatormaterial während der Katalysatorreaktivierungsphasen mit Inertgas zu spülen, beispielsweise mit einem Stickstoff- oder einem Argongasstrom. Die übrigen Prozeßbedingungen können in jeweils geeigneter, auf das betreffende Katalysatormaterial abgestimmter Weise gewählt werden und sind dann in den jeweiligen Katalysatorreaktivierungsphasen einzuhalten. Es zeigt sich, daß auch mit einer solchen Spülung mit Inertgas die anfängliche Katalysatoraktivität wenigstens teilweise wiederhergestellt wird.

Zur Auslösung einer jeweiligen Katalysatorreaktivierungsphase für die im Kraftfahrzeug befindliche Anlage stehen mehrere Varianten zur Verfügung. Zum einen kann die Möglichkeit einer fahrerangeforderten Auslösung vorgesehen sein, beispielsweise über eine entsprechende Bedientaste. Der Kraftfahrzeugnutzer kann dann z. B. jeweils nach Abstellen des Kraftfahrzeuges durch Betätigung der Bedientaste eine Katalysatorreaktivierungsphase auslösen. Zusätzlich oder alternativ zu dieser Maßnahme kann eine selbsttätige Auslösung der Katalysatorreaktivierungsphasen vorgesehen sein, beispielsweise immer dann, wenn sich Fahrzeugstillstandsphasen ergeben, d. h. wenn das Fahrzeug seit einer vorgebbaren Zeitdauer steht, z. B. wegen eines Ampelstops oder eines Staus. Von hierzu fahrerseitig vorgesehenen Detektionsmitteln wird das Auftreten solcher Fahrzeugstillstandsphasen selbsttätig erfaßt, wonach die Detektionsmittel dann die jeweilige Katalysatorreaktivierungsphase für die Methanolreformierungsanlage auslösen. Bei Bedarf können sowohl die automatische als auch die fahrerangeforderte Auslösung von Katalysatorreaktivierungsphasen realisiert sein. In jedem Fall ist es möglich, die Katalysatorreaktivierungsphasen in den laufenden Fahrbetrieb zu

integrieren, ohne denselben nur für diesen Zweck unterbrechen zu müssen.

Es versteht sich, daß die Reaktivierungsphasen nur jeweils so lange durchgeführt zu werden brauchen, bis die anfängliche Katalysatoraktivität weitestgehend wieder hergestellt ist oder sich jedenfalls keine wesentliche Aktivitätssteigerung mehr ergibt. Dabei werden die Katalysatorreaktivierungsphasen jedoch gegebenenfalls vorzeitig beendet, wenn dies durch den vom Fahrer gesteuerten Fahrbetrieb veranlaßt wird, d. h. wenn die Methanolreformierungsanlage zur Bereitstellung der momentan benötigten Wasserstoffmenge für die Brennstoffzellen im Vollastbereich bei der optimalen Methanolreformierungstemperatur und damit im Reformierungsreaktionsbetrieb gefahren werden muß.

Die obige Beschreibung eines vorteilhaften Verfahrensbeispiels zeigt, daß sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren eine Methanolreformierungsanlage über längere Betriebsdauern hinweg mit im wesentlichen gleichbleibend hoher Katalysatoraktivität und damit Reformierungsumsatzleistung betreiben läßt, auch wenn die Anlage dabei häufig im Vollastbereich gefahren wird. Ein häufigerer Austausch des Katalysatormaterials im Reaktor ist durch die aktivitätsregenerierenden Behandlungen des Methanolreformierungskatalysators während der Katalysatorreaktivierungsphasen nicht erforderlich, wobei diese Reaktivierungsphasen im Fall des Einsatzes der Anlage in einem Kraftfahrzeug ohne Störung des laufenden Fahrbetriebs des Fahrzeuges durchgeführt werden können. Dies erfüllt die Mobilitäts- und Serviceerwartungen, an die Kraftfahrzeugnutzer herkömmlicherweise gewohnt sind, was diesbezügliche Akzeptanzprobleme vermeidet.

standsphasen ausgelöst werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Betrieb einer Methanolreformierungsanlage, bei dem
 - im Reformierungsreaktionsbetrieb Methanol in einem Methanolreformierungsreaktor unter Verwendung eines Methanolreformierungskatalysators reformiert wird und
 - der Reformierungsreaktionsbetrieb periodisch für Katalysatorreaktivierungsphasen unterbrochen wird, während denen der im Reformierungsreaktionsbetrieb in seiner katalytischen Aktivität nachlassende Methanolreformierungskatalysator aktivitätsregenerierend behandelt wird, **dadurch gekennzeichnet, daß**
 - die Katalysatorreaktivierungsphasen einen Reformierungsreaktionsbetrieb bei gegenüber dem sonstigen Reformierungsreaktionsbetrieb reduzierter Belastung und/oder höherer Temperatur oder ein Spülen des den Methanolreformierungskatalysator enthaltenden Reaktors mit Inertgas beinhalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß während der Katalysatorreaktivierungsphasen, wenn diese in Form des Reformierungsreaktionsbetriebs mit reduzierter Belastung und/oder höherer Temperatur durchgeführt werden, eine dem Reaktor nachgeschaltete, den Kohlenmonoxidanteil im Reformatgas verringernde Gasreinigungsstufe mit einer erhöhten Leistung hinsichtlich Verringerung des Kohlenmonoxidanteils im Reformatgas betrieben wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß es für eine in einem Kraftfahrzeug angeordnete Methanolreformierungsanlage dient und die Katalysatorreaktivierungsphasen auf Fahreranforderung oder selbsttätig durch eintretende Fahrzeugstill-